

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-49164

(P2001-49164A)

(43)公開日 平成13年2月20日(2001.2.20)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	マークコード (参考)
C09D129/04		C09D129/04	Z 4J002
C08K 5/07		C08K 5/07	4J038
5/156		5/29	
5/29		C08L 29/04	
C08L 29/04		75/04	

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全8頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平11-223862	(71)出願人 000001085 株式会社クラレ 岡山県倉敷市酒津1621番地
(22)出願日	平成11年8月6日(1999.8.6)	(72)発明者 谷本 征司 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラ レ内 F ターム(参考) 4J002 BE02X CD00Y CH04Y CK00W CK03W CK04W CK05W CL00Y EE016 ER006 FD20Y FD206 GH00 GJ01 HA07 4J038 CE022 DB002 DF022 DG001 DG111 DG121 DH002 GA08 MA08 MA10 MA14 NA04 NA12

(54)【発明の名称】水性樹脂組成物およびコーティング剤

(57)【要約】

【課題】耐水性、耐溶剤性、基材への密着性等に優れた皮膜を与える水性樹脂組成物および水性コーティング剤を提供すること。

【解決手段】ポリウレタン樹脂エマルジョン(A)、一級または二級アミノ基を含有するビニルアルコール系重合体(B)およびエポキシ化合物、ポリアミドエピクロルヒドリン樹脂、アルデヒド化合物およびイソシアネート化合物から選ばれる少なくとも一種の耐水化剤(C)からなる水性樹脂組成物、および前記樹脂組成物からなる水性コーティング剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリウレタン樹脂エマルジョン(A)、一級または二級アミノ基を含有するビニルアルコール系重合体(B)およびエポキシ化合物、ポリアミドエピクロルヒドリン樹脂、アルデヒド化合物およびイソシアネート化合物から選ばれる少なくとも一種の耐水化剤(C)からなる水性樹脂組成物。

【請求項2】 ポリウレタン樹脂エマルジョン(A)が、分子中にアルキレンオキサイド鎖を含有するポリウレタン樹脂エマルジョンである請求項1記載の水性樹脂組成物。

【請求項3】 ポリウレタン樹脂エマルジョン(A)が、分子中にポリカーボネート鎖またはポリカーボネート鎖及びポリエステル鎖を含有するポリウレタン樹脂エマルジョンである請求項1記載の水性樹脂組成物。

【請求項4】 ポリウレタン樹脂エマルジョンが、平均粒子径が3μm以下のポリウレタン樹脂エマルジョンである請求項1記載の水性樹脂組成物。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載の水性樹脂組成物からなる水性コーティング剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、水性樹脂組成物および水性コーティング剤に関し、詳しくは、耐水性、耐溶剤性、密着性等に優れる水性樹脂組成物および水性コーティング剤に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、ポリウレタンはその優れた機械的性質、耐磨耗性、耐薬品性、接着性などの特性を生かして、ゴムとプラスチックスの境界分野を埋める樹脂として、塗料、接着剤、人工皮革などの幅広い用途分野に浸透している。その中で、環境保全、省資源、安全性といった社会ニーズに対応すべく、水性ポリウレタンが急速に発展してきている。ウレタン樹脂の水中への乳化分散技術、アイオノマー化による自己乳化分散技術、さらには水中での高分子量化技術等の進歩により高性能の水性ポリウレタンが出現し、その性能は今日では溶剤系ポリウレタン樹脂に匹敵するレベルになり、各種の用途分野で実用化されるに至っている。水性ポリウレタンは、造膜性、皮膜強度、耐溶剤性等に優れる水溶性樹脂であるポリビニルアルコールと配合し、紙や繊維シートのような多孔質支持体や、フィルムのような無多孔質支持体のオーバーコート用の水性コーティング剤として多用されている。しかしながら、コーティング剤として用いる場合、水性インクの吸収性、造膜性などをもたせるため、ポリビニルアルコールは必須で有るにも関わらず、水溶性樹脂であるが故に、耐水性に劣るといった問題点があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、このような

事情のもとで、上記の如き問題がない優れた耐水性、耐溶剤性を有する水性樹脂組成物および水性コーティング剤を提供することを目的としてなされたものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、上記問題点について鋭意研究した結果、ポリウレタン樹脂エマルジョン(A)、一級または二級アミノ基を含有するビニルアルコール系重合体(B)およびエポキシ化合物、ポリアミドエピクロルヒドリン樹脂、アルデヒド化合物およびイソシアネート化合物から選ばれる少なくとも一種の耐水化剤(C)を配合することにより、従来の問題点を解決することができることを見いだし、本発明を完成させるに至った。

【0005】

【発明の実施の形態】 以下、本発明について詳細に説明する。本発明の水性樹脂組成物および水性コーティング剤を構成するポリウレタン樹脂エマルジョン(A)としては、平均粒子径が3μm以下であることが好適であり、平均粒子径が3μmをこえた場合、ポリビニルアルコールとの相溶性に問題が生じる場合がある。ここでいう平均粒子径とは動的光散乱法により測定した粒子径をいう。

【0006】 ポリウレタン樹脂エマルジョン(A)としては特に制限はないが、分散質であるポリウレタンが分子中にアルキレンオキサイド鎖を含有するもの、あるいは分子中にポリカーボネート鎖またはポリカーボネート鎖及びポリエステル鎖を含有するものであることがより好適である。

【0007】 分子中にアルキレンオキサイド鎖を含有するポリウレタン樹脂エマルジョンは、公知の製造法にて製造することができる。具体的には、例えばアルキレンオキサイド鎖を含むポリオールとジイソシアネートとを溶剤中で反応させ、その後、エマルジョン化することにより製造することができる。

【0008】 分子中にポリカーボネート鎖を含有するポリウレタン樹脂エマルジョンは、また公知の製造法にて製造することができる。すなわち、具体的には、例えばポリカーボネート鎖を含むポリオール（以下ポリカーボネートポリオールという）とジイソシアネートとを溶剤中で反応させ、その後、エマルジョン化することにより製造することができる。分子中にポリカーボネート鎖及びポリエステル鎖を含有するポリウレタン樹脂エマルジョンも、公知の製造法にて製造することができる。例えばポリカーボネートポリオール、ポリエステル鎖を有するポリオール（以下ポリエステルポリオールという）とジイソシアネートとを溶剤中で反応させ、その後、エマルジョン化することにより製造するか、ポリカーボネートポリオールとジイソシアネートとを溶剤中で反応させ、その後、エマルジョン化したものとポリエステルポリオールとジイソシアネートとを溶剤中で反応させ、そ

の後、エマルジョン化したものとを混合することにより製造することができる。

【0009】アルキレンオキサイド鎖として代表的なものとしては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等が挙げられ、これら単独又は2種以上組み合わされていてもよい。ポリオール中のアルキレンオキサイド鎖の含有量は特に制限はない。アルキレンオキサイド鎖は、ポリウレタン樹脂エマルジョンと後述するポリアミドエピクロルヒドリン樹脂との安定性を向上させるので好適である。

【0010】アルキレンオキサイド鎖を含むポリオールとしては、例えばポリオキシエチレングリコール又はポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン共重合体グリコール、ポリオキシエチレン-ポリオキシブチレン共重合体グリコール、ポリオキシエチレン-ポリオキシアルキレン共重合体グリコール又はそのモノアルキルエーテル等のノニオン基含有化合物又はこれらを共重合して得られるポリエステルポリオールが挙げられ、これらを単独又は2種以上組み合わせて使用することができる。

【0011】ポリカーボネートポリオールとしては、例えば1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ジエチレングリコール等のグリコールとジフェニルカーボネート、ホスゲンとの反応によって得られる化合物が挙げられる。これらを単独又は2種以上組み合わせて使用することができる。

【0012】ポリエステルポリオールとしては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ビスヒドロキシエトキシベンゼン、1,4-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、ハイドロキノン及びこれらのアルキレンオキサイド付加体等のグリコール成分とコハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカニジカルボン酸、無水マレイン酸、フマル酸、1,3-シクロペンタジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、2,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、ナフタル酸、ビフェニルジカルボン酸、1,2-ビス(フェノキシ)エタン-p,p'-ジカルボン酸及びこれらジカルボン酸の無水物あるいはエステル形成性誘導体；p-ヒドロキシ安息香酸、p-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸及びこれらのヒドロキシカルボン酸のエステル形成性誘導体等の酸成分とから脱水縮合反応によって得られるポリエステル、ε-カプロラクトン等の環状エステル化

合物の開環重合反応によって得られるポリエステル及びこれらの共重合ポリエステル等が挙げられる。

【0013】ジイソシアネートとしては、例えば2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ビフェニレンジ

10 イソシアネート、3,3'-ジクロロ-4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、1,5-テトラヒドロナフタレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1,3-シクロヘキシレンジイソシアネート、1,4-シクロヘキシレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチレンキシリレンジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等が挙げられ、それぞれ単独又は2種以上組み合わせて使用することができる。ポリオール中のポリカーボネート鎖、ポリエステル鎖の含有量は特に制限はない。

【0014】本発明の実施にあたっては、一般に市販されている分子中にアルキレンオキサイド鎖を有するポリウレタン樹脂エマルジョン、あるいは分子中にポリカーボネート鎖またはポリカーボネート鎖及びポリエステル鎖を有するポリウレタン樹脂エマルジョンを使用することができる。市販品としては、後記のものが挙げられる。またアルキレンオキサイド鎖、ポリカーボネート鎖あるいはポリエステル鎖の他に親水性基、例えばカルボン酸やスルфон酸を分子中に含有していてもかまわない。皮膜強度や耐水性の問題から、乳化剤含有量のできるだけ少ないものを選定すべきである。

【0015】本発明の分子中にアルキレンオキサイド鎖、あるいはポリカーボネート鎖またはポリカーボネート鎖及びポリエステル鎖を含有するポリウレタン樹脂エマルジョンの市販品としては、例えば大日本インキ化学工業(株)製の「ポンディック」(商品名)、「ハイドラン」(商品名)やバイエル社製の「インプラニール」(商品名)等が該当する。

【0016】本発明に用いられる、分子中に一級または二級アミノ基を有するビニルアルコール系重合体(B)としては、分子内に一級または二級アミノ基を含有するビニルアルコール系重合体であれば特に制限はない。一級または二級アミノ基を有するビニルアルコール系重合体の製造方法としては、例えば、

(1) ピニルホルムアミド、メチルピニルアセトアミド等の、一級アミノ基または二級アミノ基を有するエチレン性不飽和単量体、または加水分解等により一級アミノ基または二級アミノ基を生成しうる官能基を有するエチレン性不飽和単量体と、酢酸ビニルとを共重合させた後、けん化する方法；

(2) アリルグリシジルエーテルなどのエポキシ基を有する単量体と酢酸ビニルとを共重合させて得られたポリマーの側鎖のエポキシ基に、一級アミノ基または二級アミノ基を有するメルカプタンを水酸化ナトリウム等を触媒として付加反応させた後、けん化する方法；

(3) ポリビニルアルコールの水酸基と反応しうる官能基を分子内に有し、且つ一級または二級アミノ基を有する化合物をビニルアルコール系重合体に反応させる方法；

(4) メルカプト基を有するビニルアルコール系重合体の存在下で、一級アミノ基または二級アミノ基を有するエチレン性不飽和単量体を重合させる方法；等が挙げられる。

【0017】ビニルアルコール系重合体(B)は、分子内に一級または二級アミノ基以外の官能基を有していても本発明の効果を損なわない限り差し支えない。そのような官能基を与える単量体単位としては、エチレン、プロピレン、イソブチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、(無水)マレイン酸、(無水)イタコン酸、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、ビニルスルホン酸、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アクリル酸スルホプロピル、メタクリル酸スルホプロピル、およびそれらのアルカリ塩、アクリルアミド、メタクリルアミド、トリメチル-(3-アクリルアミド-3-ジメチルプロピル)-アンモニウムクロリド、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、N-ビニルビロリドン、塩化ビニル、臭化ビニル、フッ化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン等が挙げられる。また、チオール酢酸、メルカプトプロピオン酸等のチオール化合物存在下で、酢酸ビニル等のビニルエステル系単量体を重合することによって得られる末端に官能基を有するポリマーでも良い。さらにはアセトアセチル基を含有するビニルアルコール系重合体を併用することも構わない。

【0018】分子中に一級または二級アミノ基を有するビニルアルコール系重合体の一級または二級アミノ基含有量は、特に制限はなく、重合度等により好適な範囲が変化するが、一般に、0.1～1.5モル%が好ましく、0.2～1.0モル%がより好ましい。0.1モル%よりも一級または二級アミノ基含有量が少ない場合には、耐水化効果がみられず、また、一級または二級アミノ基の含有量が1.5モル%を越える場合には、ポリビニルアル

コール本来の性質である水溶性が低下する場合がある。

【0019】ビニルアルコール系重合体(B)のケン化度は、50モル%以上が好ましく、60モル%以上がより好ましく、70モル%以上がさらに好ましい。ケン化度が50モル%未満の場合には、水溶性が低下する恐れがある。また、ビニルアルコール系重合体の分子量は、粘度平均重合度が、100～10000であるのが好ましく、200～5000であるのがより好ましい。重合度が100未満の場合には、得られる皮膜強度が低下する場合があり、10000をこえる場合にはビニルアルコール系重合体の製造に困難を生じる恐れがある。

【0020】ビニルアルコール系重合体(B)の添加量は、ポリウレタン樹脂エマルジョン(A)100重量部(固体分)に対し、1～300重量部、好ましくは2～200重量部である。配合量が1重量部未満の場合には、造膜性、耐溶剤性等が不足する場合がある。配合量が300重量部を越える場合には、ポリウレタンの性質である基材への密着性が損なわれる場合がある。また、ビニルアルコール系重合体の添加は、通常水溶液にして行うが、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエスチル類；ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類等の有機溶媒と水の混合溶媒に溶解させて添加しても良い。

【0021】本発明に用いられる耐水化剤(C)のうち、エポキシ基を分子内に有する化合物としては、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジβメチルグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、テトラヒドロキシフェニルメタンテトラグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル、プロム化ビスフェノールAジグリシジルエーテル、クロル化ビスフェノールAジグリシジルエーテル、水素添加ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールAアルキレンオキサイド付加物のジグリシジルエーテル、ノボラックグリシジルエーテル、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールジグリシジルエーテル、エポキシウレタン樹脂等のグリシジルエーテル型；P-オキシ安息香酸グリシジルエーテル・エスチル等のグリシジルエーテル・エスチル型；フタル酸ジグリシジルエスチル、テトラハイドロフタル酸ジグリシジルエスチル、ヘキサハイドロフタル酸ジグリシジルエスチル、アクリル酸ジグリシジルエスチル、ダイマー酸ジグリシジルエスチル等のグリシジルエスチル型；グリシジルアニリン、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジルイソシアヌレート、トリグリシジルアミノフェノール等のグリシジルアミン型；エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化大豆油等の線状脂肪族エポキシ樹脂；3,4エポキシ-6メチルシクロヘキ

シルメチル-3,4エポキシ-6メチルシクロヘキサンカルボキシレート、3,4エポキシシクロヘキシルメチル(3,4-エポキシシクロヘキサン)カルボキシレート、ビス(3,4-エポキシ-6メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、ビニルシクロヘキセンジエポキサイド、ジシクロペンタジエンオキサイド、ビス(2,3-エポキシシクロペンチル)エーテル、リモネンジオキサイド等の脂環族エポキシ樹脂などが挙げられる。

【0022】なかでも、水溶性エポキシ化合物が好ましく、一例としては、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ソルビタンポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ペントエリチリトールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、トリグリシデルトリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、グリセロールポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグルシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、エチレン/プロピレングリコールジグリシジルエーテル等各種のものが挙げられる。

【0023】また、ポリアミドエピクロルヒドリン樹脂は、一般には紙力増強剤として知られている。この樹脂は公知の方法で製造することができ、例えばアジピン酸とジエチレントリアミンの脱水重縮合で得られる。この樹脂の市販品としては日本PMC(株)の「WS525」、「WS535」や「WS570」等を挙げることができる。

【0024】アルデヒド化合物としては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、クロトンアルデヒド、ベンズアルデヒドなどのモノアルデヒド類、グリオキザール、マロンアルデヒド、グルタルアルデヒド、ピメリンジアルデヒド、スペリンジアルデヒド、ジアルデヒドデンプン等のジアルデヒド類が挙げられる。

【0025】イソシアネート化合物としては、トリレンジイソシアネート(TDI)；水素化TDI；トリメチロールプロパン-TDIアダクト(例えばバイエル社製、商品名:Desmodur L)；トリフェニルメタントリイソシアネート；メチレンビスジフェニルイソシアネート(MDI)；水素化MDI；重合MDI；ヘキサメチレンジイソシアネート；キシリレンジイソシアネート；4,4-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート；イソホロンジイソシアネート等の多価イソシアネート化合物が挙げられる。乳化剤を用いて水に分散させたイソシアネートも使用できる。

【0026】耐水化剤(C)は任意に配合でき、その配合割合は特に制限されないが、好ましくはポリウレタン樹脂エマルジョン(A)と、一級または二級アミノ基を含有するビニルアルコール系重合体(B)とからなる樹脂組成物100重量部(固体分)に対して0.1~50重量部

である。耐水化剤(C)の配合割合が0.1未満の場合、耐水化効果がみられない場合があり、50重量部をこえると組成物の安定性が悪化する恐れがある。

【0027】本発明の水性樹脂組成物は、水性コーティング剤としてとくに有用である。水性コーティング剤は各種基材へ塗工される。基材としては、紙、板紙、各種フィルム等が主であるが、その他不織布、スパンボンド等各種繊維基材等が挙げられる。また、とりわけインクジェット記録紙用コーティング剤として好ましく用いられる。

【0028】本発明の水性コーティング剤を基材に塗布する方法としては、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布、グラビア塗布、含浸、サイズプレス塗工、ゲートロール塗工等が挙げられる。

【0029】本発明の水性樹脂組成物、とくに水性コーティング剤は、他の添加剤を、本発明の特徴である耐水性、耐溶剤性などを損なわない範囲で配合することができる。他の添加剤としては、タルク、カオリン、炭酸カルシウム、酸化珪素、酸化アルミニウム等が挙げられる。また、本発明の水性樹脂組成物は、その他接着剤、塗料などにも使用できる。

【0030】

【実施例】以下に実施例をあげて本発明を説明する。なお例中の部および%は特に断りのない限り重量基準とする。

【0031】実施例1

ハイドランHW-970(大日本インキ化学工業(株)製アルキレンオキサイド鎖を有するポリウレタンの水性分散液、平均粒子径0.2ミクロン)45部とアミノ基含有ポリビニルアルコール(PVA-1、アリルグリシジルエーテルと酢酸ビニルを共重合した後、2-アミノオキフェノールをNaOHを触媒として付加し、さらにけん化することにより得たポリビニルアルコール:重合度1700、けん化度97.5mol%、一級アミノ基変性量1.0mol%)の15%水溶液を固体分換算で50部配合、WS535[日本PMC(株)製ポリアミドエピクロルヒドリン樹脂]30部を配合した水性コーティング剤を得た。

【0032】水性コーティング剤の性能をPETフィルム、塩ビシートの各素材に塗布して評価した。

【0033】水性コーティング剤をPETフィルムに膜厚20ミクロンとなるように塗布し、80℃強制乾燥したものを試験片とし、下記各評価を行った。結果を表1に示す。

(密着性評価) 水性コーティング剤を塗布して塗膜を形成した試験片の表面に、等間隔(2mm)で直交する方向に傷をつけて5X5=25個の矩形からなる基盤目を形成した。この基盤目にセロハンテープを圧着した後引き剥がし、セロハンテープに塗膜が付着せず、試験片から剥がれなかった矩形の数を数える。数字が大きいほど

密着性が大きいことを示す。常態及び40℃水に24時間浸漬後、評価を行った。

(耐溶剤性評価) アセトンを試験片の塗膜表面にたらし、試験片の表面を擦るラビングテストを行い、塗膜外観の変化をみた。評価結果は◎非常に良好、○良好、△やや悪い、×塗膜に剥がれ有り、のように表記した。

(耐水性評価) 試験片を20℃水中に1週間浸漬し、塗膜外観の変化をみた。評価結果は◎非常に良好、○一部白化、△白化、×剥がれ、のように表記した。

【0034】水性コーティング剤を塩ビシートに膜厚20ミクロンとなるように塗布し、20℃で24時間放置し、40℃で30分間熱処理後、PETフィルムと同様の方法により評価を行った。結果を表2に示す。

【0035】実施例2

実施例1で用いたポリアミドエピクロルヒドリン樹脂の代わりに、水溶性エポキシ樹脂（エピコートE-100；日本油脂製、エチレングリコールジグリシジルエーテル）を用いた他は、実施例1と同様にして水性コーティング剤を得た。この水性コーティング剤の性能を実施例1に示した方法により評価した。結果を併せて表1および2に示す。

【0036】実施例3

実施例1で用いたポリアミドエピクロルヒドリン樹脂の代わりに、グリオキザール10部を用いた他は、実施例1と同様にして水性コーティング剤を得た。この水性コーティング剤の性能を実施例1に示した方法により評価した。結果を併せて表1および2に示す。

【0037】実施例4

実施例1で用いたポリアミドエピクロルヒドリン樹脂の代わりに、水分散性多価イソシアネート化合物（日本ポリウレタン工業製、商品名：コロネートC-3053）を用いた他は、実施例1と同様にして水性コーティング剤を得た。この水性コーティング剤の性能を実施例1に示した方法により評価した。結果を併せて表1および2に示す。

【0038】比較例1

実施例1で用いたポリアミドエピクロルヒドリン樹脂を用いない他は、実施例1と同様にして水性コーティング剤を得た。この水性コーティング剤の性能を実施例1に示した方法により評価した。結果を併せて表1および2に示す。

【0039】比較例2

実施例1で用いたアミノ基含有ポリビニルアルコール（PVA-1）の代わりに無変性ポリビニルアルコール（PVA-2、重合度1700、けん化度97.5mol%）を用いた他は、実施例1と同様にして水性コーティング剤を得た。この水性コーティング剤の性能を実施例1に示した方法により評価した。結果を併せて表1および2に示す。

【0040】比較例3

実施例1で用いたハイドランHW-970（ポリウレタン水性分散液）を用いなかった他は、実施例1と同様にして水性コーティング剤を得た。この水性コーティング剤の性能を実施例1に示した方法により評価した。結果を併せて表1および2に示す。

【0041】実施例5

実施例1で用いたハイドランHW-970（アルキレンオキサイド鎖を有するポリウレタンの水性分散液）の代わりにポンディック2250（大日本インキ化学工業（株）製ポリカーボネート鎖を有するポリウレタンの水性分散液、平均粒子径0.2ミクロン）を用いた他は、実施例1と同様にして水性コーティング剤を得た。この水性コーティング剤の性能を実施例1に示した方法により評価した。結果を併せて表1および2に示す。

【0042】実施例6

実施例5で用いたポンディック2250（ポリカーボネート鎖を有するポリウレタンの水性分散液）の代わりにハイドランHW-930（大日本インキ化学工業（株）製ポリエステルポリオール鎖を有するポリウレタンの水性分散液、平均粒子径0.2ミクロン）とポンディック2250とを固形分換算で50:50に混合したものを用いた他は、実施例1と同様にして水性コーティング剤を得た。この水性コーティング剤の性能を実施例1に示した方法により評価した。結果を併せて表1および2に示す。

【0043】比較例4、5

実施例5、6で用いたアミノ基含有ポリビニルアルコール（PVA-1）の代わりに無変性ポリビニルアルコール（PVA-2、重合度1700、けん化度97.5mol%）を用いた他は、実施例5、6と同様にして水性コーティング剤を得た。この水性コーティング剤の性能を実施例1に示した方法により評価した。結果を併せて表1および2に示す。

【0044】実施例7

実施例1で用いたアミノ基含有ポリビニルアルコール（PVA-1）の代わりにアミノ基含有ポリビニルアルコール（PVA-3、アリルグリシジルエーテルと酢酸ビニルを共重合した後、2-アミノチオフェノールをNaOHを触媒として付加し、さらにけん化することにより得たポリビニルアルコール：重合度500、けん化度98.5mol%、一级アミノ基変性量5.0mol%）を用いた他は、実施例1と同様にして水性コーティング剤を得た。この水性コーティング剤の性能を実施例1に示した方法により評価した。結果を併せて表1および2に示す。

【0045】

【表1】

	密着性試験		耐溶剤性試験	耐水性試験
	常温	耐温水		
実施例1	25	15	○	○
実施例2	25	15	○	○
実施例3	25	10	○	○
実施例4	25	10	○	○
比較例1	20	0	△	△
比較例2	15	0	×	△
比較例3	10	0	○	×
実施例5	25	15	○	○
実施例6	25	15	○	○
比較例4	25	0	△	△
比較例5	25	5	△	△
実施例7	25	10	○	○

密着性試験：基盤目試験、2mm間隔、セロテープ剥離

常温及び耐温水 (40°C、24時間)

25目数中、残った目数

耐溶剤性試験：アセトンをコート面にたらし、ラビングテスト。

○非常に良好、○良好、△やや悪い、×コート膜に剥がれ有り

耐水性試験：20°C水中に1週間浸漬し、コート膜外観の変化をみた。

○非常に良好、○一部白化、△白化、×剥がれ

被布基材：PETフィルム

【0046】

【表2】

	密着性試験		耐溶剤性試験	耐水性試験
	常温	耐温水		
実施例1	25	15	○	○
実施例2	25	15	○	○
実施例3	20	15	○	○
実施例4	20	15	○	○
比較例1	0	0	△	△
比較例2	0	0	×	△
比較例3	0	0	△	×
実施例5	25	15	○	○
実施例6	25	15	○	○
比較例4	5	0	×	×
比較例5	5	0	×	×
実施例7	20	15	○	○

密着性試験：基盤目試験、2mm間隔、セロテープ剥離

常温及び耐温水 (40°C、24時間)

25目数中、残った目数

耐溶剤性試験：アセトンをコート面にたらし、ラビングテスト。

○非常に良好、○良好、△やや悪い、×コート膜に剥がれ有り

耐水性試験：20°C水中に1週間浸漬し、コート膜外観の変化をみた。

○非常に良好、○一部白化、△白化、×剥がれ

被布基材：塩ビシート

【0047】

【発明の効果】本発明の水性樹脂組成物および水性コテイング剤は、耐水性、耐溶剤性、基材への密着性等に優れた皮膜を与えるため、広範な用途に利用でき、ポリエチル、ナイロン、塩ビ、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体、ポリプロピレン、二軸延伸ポリプロピレンフィルム等の各種プラスチックのフィルム

やシートのプライマーコート剤、トップコート剤あるいは水性グラビアインキのベースポリマーとして、鉄板、鋼板、アルミニウム板等の各種金属板の表面被覆剤として、インクジェット用紙、感熱紙等の各種機能紙のトップコート剤として、あるいは各種織物、天然皮革、人工皮革、合成皮革、木材等のコート剤として、さらには接着剤、塗料として有用である。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	マーク(参考)
C 0 8 L	75/04	C 0 8 L	77/00
	77/00	C 0 9 D	5/00
C 0 9 D	5/00		175/04
	175/04		177/00
	177/00	C 0 8 K	5/15